

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-287139

(43) 公開日 平成5年(1993)11月2日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D A	7107-4 J		
	L D P	7107-4 J		
C 0 8 K 7/02	K F T	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-94216	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月14日	(72) 発明者	川上 裕規 広島県三原市円一町1834番地 帝人株式会社三原事業所内
		(72) 発明者	峯松 宏昌 広島県三原市円一町1834番地 帝人株式会社三原事業所内
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、廃棄用のカーベット、床マット、カーマット等の繊維構造物を再生利用可能な熱可塑性樹脂組成物とする製造方法を提供することにある。

【構成】 ポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維およびポリオレフィン樹脂を含む繊維構造物100重量部に対し、 $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィンおよび/または金属イオン含有エチレン共重合体1~50重量部を配合し、熔融混練することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維およびポリオレフィン系樹脂を含む繊維構造物100重量部に対し、 $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィンおよび/または金属イオン含有エチレン共重合体1~50重量部を配合し、熔融混練することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、床マット、カーペット、カーマット等を原料とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関するものである。更に詳しくは、カーペット、カーマット等の再生利用を目的とした熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題が騒がれるなか、自動車材料として使用されたプラスチック類の回収・リサイクル方法がクローズ・アップされている。

【0003】 現在、使用済となったこれらのプラスチック類は、焼却または埋立て処分されているが、環境に与える影響はかならずしも良いものではなく、これらの再生利用の検討が急務となってきている。そうしたなかで、自動車の高級化に伴い、使用量が增大している内装に施されるカーマット、家庭用カーペット、床マット等についても例外ではなく、これらの再生利用方法の検討もまた必要不可欠となっている。

【0004】 一般にカーマット等は、ポリアミド系繊維をポリエステル系の基布にタフトした後、ポリオレフィン系の樹脂で裏側をバックングしたものが使用されている。

【0005】 これらを再生利用する方法として、各素材別に分離・回収し、熔融後ベレット化して各素材別に再利用する方法が考えられるが、接着固定されたこれらの各素材を分離・回収するのは極めて困難であり、作業性・効率性・コスト面からして、実用性に乏しい。

【0006】 また、一方、カーマット等をそのまま切断後、熔融混練して樹脂組成物を得る方法もあるが、異種のポリマーからなるこれらは相溶性が極めて悪く、得られる樹脂組成物は脆く、また成形品は機械的物性面で劣り、層状剥離現象を起こしやすいなど、実用に耐える樹脂組成物は得られない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする問題点】 本発明の目的は、廃棄処分となったカーマット等をそのままあるいは切断後熔融、混練して得られる組成物の相溶性を改善することで、機械的特性を保有し、なおかつ容易で作業性・効率性・コスト面で優れた再生利用可能な熱可塑性樹脂を提供することにある。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、本発明に至ったものである。すなわち本発明は、「ポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維およびポリオレフィン系樹脂を含む繊維構造物100重量部に対し、 $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィンおよび/または金属イオン含有エチレン共重合体1~50重量部を配合し、熔融混練することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法」である。

【0009】 ここに繊維構造物とはポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維およびポリオレフィン樹脂を含むものであり、具体的にはカーペット、床マット、カーマット等である。

【0010】 ポリアミド系繊維とは、3員環以上のラクタム、 $\omega$ -アミノカルボン酸、2塩基酸とジアミン等の重縮合によって得られた各種のポリアミド樹脂からなる繊維である。

【0011】 具体的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612などのような脂肪族ポリアミドから得られた繊維、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミドなどのような芳香族系ポリアミドおよびこれらの2種以上の混合物、共重合体を繊維化したものが挙げられる。以上あげたポリアミド系繊維の中でも、ナイロン6、ナイロン66からのものが特に好ましい。

【0012】 また、同様にポリエステル系繊維とは、グリコール成分として炭素数2~6のグリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等のグリコールとジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸およびそれらのハロゲン化核置換体、アルキル核置換体等のジカルボン酸を組合せた骨格を有する熱可塑性ポリエステル樹脂からなるものであり、短繊維化後不織布化して基布としたもの、あるいはフィルムをスリット状に裁断して織り合せて基布化したもの等がある。

【0013】 具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどの他に、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレートなどのような共重合ポリエステルからなるものが挙げられる。

【0014】 以上あげたポリエステル系基布の中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからのものが特に好ましい。

【0015】 また、ポリオレフィン系樹脂とは、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレ

ン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリメチルペンテン-1、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体など）、エチレンとビニル化合物との共重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸（エステル）- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸（誘導体）三元共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体など）あるいはこれらの混合物からなるものがあげられる。

【0016】ポリオレフィン系樹脂には、カーボンブラック、無機粒子など通常カーペット、床マット、カーマット等において用いられる充填剤が含有されていてもよい。

【0017】繊維構造体に配合される変性ポリオレフィンとは、 $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体により変性された変性ポリオレフィンである。 $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、アクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等を挙げることができ、これらの化合物は各々単独または2種類以上の混合物の形で用いることができる。

【0018】また、 $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト反応せしめることにより変性するポリオレフィンとしては、前述のポリオレフィンと同様、オレフィンの単独重合体に限らず、他のオレフィンとの共重合体も含む。

【0019】変性ポリオレフィン中の $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は0.01~20重量%とするのが好ましい。含有量が0.01重量%未満であると、変性ポリオレフィン添加による繊維構造体を構成する成分の相溶性向上効果が十分でない。また、20重量%を超えると逆に成分の相溶性が低下すると共に、流動性が低下するので好ましくない。

【0020】変性ポリオレフィンの製造法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、ポリオレフィン、 $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体およびラジカル発生剤としてのジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどの少量の有機過酸化物をヘンシェルミキサーなどを用いて混合した混合物を単独または2軸の押出機に供給し、150~300℃、好ましくは180~250℃で熔融混練し、押出す方法が簡便であり、好適に用いら

れる。

【0021】また、これらの変性ポリオレフィンとは別に金属イオン含有エチレン共重合体を、これらの相溶性を向上させるために配合する。

【0022】ここで金属イオン含有エチレン共重合体とは、エチレンとアクリル酸、エチレンとメタクリル酸のような不飽和カルボン酸との共重合体にナトリウム、亜鉛、マグネシウムのような金属イオンを結合させたもので、一般にアイオノマーと呼ばれているものであり、例えば、デュポン社製のアイオノマー樹脂（商標名：サーリン）や、三井・デュポンポリケミカル社製のアイオノマー樹脂（商標名：ハイミラン）を挙げることができる。

【0023】これらの変性ポリオレフィンまたは金属イオン含有エチレン共重合体の配合量は、繊維構造体100重量部に対し1~50重量部、好ましくは3~30重量部である。配合量が1重量部より少ないと成分の相溶性を高める効果が小さく、機械的特性の劣ったものしか得られない。また、50重量部を超えると、成形時の流動性が低下するので好ましくない。

【0024】また、これらの変性ポリオレフィンと金属イオン含有エチレン共重合体とは、任意の割合で混合して使用しても、なんらさしつかえない。

【0025】繊維構造体と変性ポリオレフィンおよび/または金属イオン含有エチレン共重合体との混合方法については特に限定はなく、まず繊維構造体をカッターにより切断し、特定の大きさの細片とした後に、変性ポリオレフィンおよび/または金属イオン含有エチレン共重合体をドライブレンドして、単軸又は2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなど通常公知の熔融混合機に供給して熔融混練する方法、あるいは切断した繊維構造体を一度、単軸あるいは2軸の押出機等に供給して熔融した後、冷却粉碎したものに変性ポリオレフィンおよび/または金属イオン含有エチレン共重合体を添加し、再度熔融混練する方法、あるいは冷却粉碎せずに熔融物に直接、剤を練り込んで混練熔融する方法等が挙げられる。

【0026】いずれの場合も220~300℃、好ましくは240~270℃の温度で熔融および混練するのが好ましい。

【0027】熔融温度あるいは混練温度が高すぎる場合、得られるポリマーの熱劣化が大となり好ましくない。また、低すぎる場合はポリアミド系繊維およびポリエステル系繊維が熔融せずベレット中に塊として残るため物性が低下するので好ましくない。

【0028】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、特性を損なわない限りにおいて樹脂の混練時、成形時に他の添加剤、例えば、顔料、染料、補強剤、充填材、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、難燃剤、流動性改良剤、帯電防止剤等を添加して

もかまわない。

【0029】

【発明の効果】ポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維およびポリオレフィン系樹脂を含む繊維構造物に $\alpha \cdot \beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性ポリオレフィンおよび/または金属イオン含有エチレン共重合体を配合して、熔融混練することにより、実用的な機械的特性を保有した熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0030】これにより、これまで焼却または埋立て処分していた廃棄用繊維構造物の再生利用が可能となった。

【0031】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例、比較例に記した諸特性は次の方法で評価した。

(1) アイゾット衝撃強度: ASTM D256

(2) 引張強度・破断伸び: ASTM D638

(3) 曲げ強度・弾性率: ASTM D790

(4) メルトインデックス: JIS K7210

また、各実施例において使用した(1)カーマットおよび(2)変性ポリオレフィン、(3)金属イオン含有エチレン共重合体は下記の通りである。

【0032】(1)カーマット

(I) ナイロン6繊維をポリエチレンテレフタレートの不織布からなる基布にタフト後、ポリエチレンをバックリングしてなるカーマット(ナイロン6 30重量%、ポリエチレンテレフタレート15重量%、ポリエチレン55重量%からなる組成、以下カーマット(I)という)。

【0033】(II) ナイロン6繊維をポリエチレンテレフタレートの不織布からなる基布にタフト後、酢酸ビニルの共重合割合が28重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体をバックリングしてなるカーマット(ナイロン6 20重量%、ポリエチレンテレフタレート10重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体70重量%からなる組成、以下カーマット(II)という)。

【0034】(2)変性ポリオレフィン

(A) ポリエチレンを無水マレイン酸でグラフト変性させることによって得られる変性ポリオレフィン(無水マレイン酸グラフト量0.5重量%、メルトインデックス(M. I) 1.2 g/10 min、以下変性ポリオレフィン(A)という)。

【0035】(B) 酢酸ビニルの共重合割合が28重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を無水マレイン酸でグラフト変性させることによって得られる変性ポリオレフィン(無水マレイン酸グラフト量1.0重量%、メルトインデックス(M. I) 2.0 g/10 min、以下変性ポリオレフィン(B)という)。

【0036】(3) 金属イオン含有エチレン共重合体

アイオノマー樹脂(商標名: ハイミラン#1706、三

井デュポンポリケミカル社製)。

【0037】

【実施例1~5】カーマット(I)をカッターで細片(2cm<sup>2</sup>以下)に切断後、30mmφ2軸押出機のホッパーに供給し、シリンダー温度260℃で熔融混練し、吐出されたストランドを水中で捕集後、脱水・粉碎して60℃の真空乾燥機で24時間乾燥した。

【0038】ここで得られた粉碎片に、変性ポリオレフィン(A)、および/または金属イオン含有エチレン共重合体を表1に示す配合比に調整して、30mmφの2軸押出機にてシリンダー温度260℃で熔融混練後、吐出されたストランドを冷却バスを通して冷却しながら、カッターにてカッティングしてペレット化した。いずれの吐出ストランドも良好で、なんら問題なくペレット化が可能であった。

【0039】次にこれにより得られたペレットを用いて25mmφスクリー式射出成形機で試験片を成形した。成形はシリンダー温度240~270℃の範囲内に設定し、金型温度40℃で成形を行った。

【0040】

【比較例1】変性ポリオレフィン(I)および金属イオン含有エチレン共重合体を使用しない以外は、実施例1~5と全く同様に熔融混練を行ったところ、得られる吐出ストランドは形状が悪く、また、脆いものしか得られずペレット化ができなかったため、水中で捕集後、脱水・粉碎・真空乾燥したカーマット粉碎片を用いて成形を実施例1~5と同様に行った。

【0041】

【実施例6~9】カーマット(II)を用い、変性ポリオレフィン(A)の代りに変性ポリオレフィン(B)または金属イオン含有エチレン共重合体を表1に示す配合比に調整して、実施例1~5と全く同様に熔融混練および成形を行った。

【0042】ここで、熔融混練後の吐出ストランドは良好でなんら問題なくペレット化が可能であった。

【0043】

【比較例2】変性ポリオレフィン(B)および金属イオン含有エチレン共重合体を使用しない以外は、実施例6~9と全く同様に熔融混練を行ったところ、得られる吐出ストランドの形状が悪く、また脆いものしか得られずペレット化ができなかったため、水中で捕集後、脱水・粉碎・真空乾燥したカーマット粉碎片を用いて成形を実施例6~9と同様に行った。

【0044】以上、表1から明らかなように、各実施例は、いずれも安定した機械的特性を有する、実用価値のある熱可塑性樹脂組成物となっていることが分かる。

【0045】それに対して、比較例1、2はいずれも機械的特性に劣り、非常に脆いものしか得られず、実用性に乏しいものであった。

【0046】これより、 $\alpha \cdot \beta$ -不飽和カルボン酸また

はその誘導体で変性された変性ポリオレフィンおよび／  
または金属イオン含有エチレン共重合体が繊維構造物を  
構成する成分の相溶化向上剤として効果的に作用してい

ることが確認された。

[0047]

[表1]

項 目	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
カーマット (I)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーマット (II)											
変性剤A (A) 1)		5	10			5		5	10		
変性剤B (B) 2)				5	10	5				5	10
金属イオン含有エチレン共重合体 3)											
ストランド形成性 4)	X	O	O	O	O	O	X	O	O	O	O
アイソット衝撃強度 (J/付)	1.0	3.6	4.5	2.6	3.3	4.2	2.1	10.7	18.0	12.3	20.7
引張強度	154	291	280	321	309	290	86	77	75	75	72
引張伸び	5	22	38	13	23	32	18	52	180	75	230
曲げ強度	180	364	323	418	371	354	140	104	81	100	78
曲げ弾性率	9220	8240	7950	9140	8820	8560	4270	2700	1820	2390	1620

- 1) 変性ポリオレフィン (A) : 無水マレイン酸変性ポリエチレン  
 2) 変性ポリオレフィン (B) : 無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体  
 3) 金属イオン含有エチレン共重合体 : アイオノマー樹脂 "三井・デュポンポリケミカル社製、ハイミラン#1706  
 4) ストランド形成性 : 3.5mmφ2軸混練機で溶融混練後の吐出ストランドの形成状況を下記の基準で判断したもの。  
 O : 吐出ストランドを連続的に冷却リウスで冷却しながらカッターにかけられベレット化可能である。  
 X : カッターにかけられずベレット化不可能である。